

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-086068

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

B41N 3/04

G03F 7/00

G03F 7/30

(21)Application number : 07-266160

(71)Applicant : KONICA CORP  
MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.09.1995

(72)Inventor : KOJIMA NORIYOSHI  
MORI TAKAHIRO  
ISHII NOBUYUKI  
SUGI YASUHISA  
NISHIO KAZUYUKI

## (54) PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PLATE AND PROCESSING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive planographic plate which can prevent generation of scumming in non-image areas at printing, has excellent suitability for a ball-point pen, can develop with an aqueous alkali developer having a low pH which substantially does not contain an organic solvent, and can develop stably even when a large number of sheets are developed, and to provide a processing method of the photosensitive planographic plate wherein danger of corrosion of hands and loss of eyesight at handling in developing processing and waste liquid processing in disposing of it are bettered.

**SOLUTION:** As a support body of a photosensitive planographic plate, an aluminum support body is used. The aluminum support body has a rough surface shaped into a pit having a linear inclination of 0.300 or less by primary regression analysis of 'pit diameter' and 'maximum depth in a direction vertical to the diameter' in a pit having a pit diameter of 1.5  $\mu$  m or less. The photosensitive planographic plate is developed by an aqueous alkali developer having pH12 or less which does not contain a solvent substantially.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86068

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 3/04			B 4 1 N 3/04	
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/30			7/30	

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平7-266160

(22) 出願日 平成7年(1995)9月21日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 小島 紀美

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 森 孝博

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩間 芳雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版およびその処理方法

## (57) 【要約】

【課題】 印刷時に非画像部に汚れの発生が防止され、ボールペン適性に優れ、実質的に有機溶剤を含まない低pHの水系アルカリ現像液で現像することができ、多枚数を現像しても安定した現像処理が可能な感光性平版印刷版の提供、及び、現像処理時における手の腐食や失明等の取扱い時の危険性と廃棄時の廃液処理性が改善された感光性平版印刷版の処理方法の提供。

【解決手段】 感光性平版印刷版の支持体として、ピット径1.5 $\mu$ m以下のピットにおける「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状を表面に有するアルミニウム系支持体を使用する。上記感光性平版印刷版を、実質的に溶剤を含有しないpH12以下の水系アルカリ現像液で現像する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗面化処理を施されたアルミニウムあるいはその合金よりなる支持体上に感光層を設けた感光性平版印刷版において、粗面化処理を施されたアルミニウムあるいはその合金よりなる支持体が、ピット径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のピットにおける「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状を表面に有する支持体であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】 感光層が、ポジ型感光性組成物からなる感光層であることを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】 請求項2に記載の感光性平版印刷版を、実質的に溶剤を含有しないpH12以下の水系アルカリ現像液で現像することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性平版印刷版およびその処理方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 感光性平版印刷版は、支持体上に感光層を設けたもので、支持体上にポジ型感光性組成物の層を設けてなるポジ型感光性平版印刷版、支持体上にネガ型感光性組成物の層を設けてなるネガ型感光性平版印刷版がある。

【0003】 従来、これら感光性平版印刷版の支持体には、印刷適性の面から、優れた親水性及び保水性を有し、かつ、感光層との接着性が優れているものが要求されている。

【0004】 これら要求を満たすために、感光性平版印刷版用の支持体には、通常、表面に砂目立てといわれる粗面化処理を施したアルミニウム板が用られている。これら粗面化処理の方法としては、ボール研磨、ブラシ研磨、ブラスト研磨、バフ研磨、ホーニング研磨等による機械的粗面化法、塩酸、硝酸等の酸性電解液中で交流あるいは直流によって支持体表面を電解処理する電気化学的粗面化法が知られている。

【0005】 上記砂目立て処理において、砂目立て処理された支持体表面の形状を特定のものとすることにより、感光性平版印刷版の性能を改善することが試みられている。例えば、特開平5-24376号公報には、比較的大きなピット径を有するピットの「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配を0.100以上とすることにより、印刷版として使用した場合の耐刷力と汚れ難さを両立し、画像部の中間調部分の汚れ難さを得ることが提案されているが、該公報に示された方法によって得られた感光性平版印刷版は、未だ、汚れ難さにおいて不十分であった。

【0006】 また、感光性平版印刷版に原稿フィルムを

焼付ける場合、複数の原稿フィルムを用い、その位置を変えて次々と焼き付け（所謂、多面焼き付け）をすることがある。この場合、それぞれの原稿フィルムの位置合わせを行なうため、原稿の位置を感光層上にマークすることがある。このマーク付けのための筆記用具としては、通常、ボールペンが用いられている。もしマークが非画像部に付けられた場合、そのまま現像すると非画像部の感光層は溶解除去されるが、ボールペンでのマークが砂目上に残り、印刷時にそこにインキが付着してマーク跡が印刷物に再現してしまうという故障が生じる。従って、このようなことが起こらない感光性平版印刷版、即ち、ボールペン適性を有する感光性平版印刷版が望まれている。しかしながら、上記公知の技術によっては、優れたボールペン適性を有する感光性平版印刷版を得ることはできなかった。

【0007】 従来、ポジ型感光性平版印刷版の現像処理には、pH12.5以上の高pHの珪酸塩を含有するアルカリ水溶液が使用されている。しかし、このように高いpH値を有する現像液は、仕込みや廃棄時に手に触れたり目に入ったりする危険等の作業安全上の問題があり、また、廃液の処理もやりにくいという問題があった。また、現像液のpHが高いため支持体のアルミを腐食し易く、そのため長時間多数枚数現像時に沈殿が発生しやすいという欠点があった。従って、低いpH値、例えば、pH12以下の現像液で現像することができる感光性平版印刷版が望まれている。また、現像液には、現像性を増大するために有機溶剤を用いることが行なわれているが、有機溶剤は、臭気を有しており、また、毒性を有するものも多く、火災に対する危険性を持っており、製版工程の作業環境を劣化させ、かつ、作業者の健康に悪影響を与えることになり、さらに、有機溶剤を使用した現像液を廃棄する場合にはBOD規制を受けるなどの多くの欠点を有しているばかりでなく、有機溶剤の使用はコストを高くすることになるので、感光性平版印刷版には、有機溶剤を使用しなくても十分な現像性が得られることが望まれている。

【0008】 しかしながら、上記公知の技術によって得られた感光性平版印刷版は、このように低いpH値の現像液で現像することができず、また、通常用いられている高pHの現像剤で現像した場合にも、現像液に沈殿を発生させることなく、長期間にわたり多量の感光性平版印刷版を現像処理することはできなかった。

【0009】 そこで、本発明者らが検討したところ、小さいピット径を有するピットの形状を特定のものとすることにより上記の問題点が解決することができることを見いだした。

## 【0010】

【発明の目的】 従って、本発明の目的は、印刷時に非画像部に汚れの発生が防止され、ボールペン適性に優れ、実質的に有機溶剤を含まない低pHの水系アルカリ現像液

で現像することができ、多枚数を現像しても安定した現像処理が可能な感光性平版印刷版を提供することにある。

【0011】本発明の第2の目的は、現像処理時における手の腐食や失明等の取扱い時の危険性と、廃棄時の廃液処理性が改善された感光性平版印刷版の処理方法を提供することにある。

【0012】

【発明の構成】上記本発明の目的は、

(1) 粗面化処理を施されたアルミニウムあるいはその合金よりなる支持体上に感光層を設けた感光性平版印刷版において、粗面化処理を施されたアルミニウムあるいはその合金よりなる支持体が、ピット径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のピットにおける「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状を表面に有する支持体であることを特徴とする感光性平版印刷版。

(2) 感光層が、ポジ型感光性組成物からなる感光層であることを特徴とする上記(1)記載の感光性平版印刷版。

(3) 上記(2)に記載の感光性平版印刷版を、実質的に溶剤を含有しないpH12以下の水系アルカリ現像液で現像することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。によって達成される。

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】本発明の感光性平版印刷版の支持体を使用されるアルミニウム板には、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板（以下、併せてアルミニウム板という。）が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0015】本発明において、アルミニウム板は、粗面化するに先立って、表面に付着した油や油脂性物質を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等による溶剤脱脂、ケロシン等のエマルジョンを用いるエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、上記脱脂処理のみでは除去されない汚れや自然酸化皮膜を除去するためには、苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いることもできる。

【0016】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬してデスマット処理を施すことが好ましい。

【0017】以上のような前処理が施された後、上記アルミニウム板表面の形態を得るために粗面化処理が行なわれる。粗面化処理は、特に限定されるものではないが、粗面化方法としては、機械的に表面を粗面化する機

械的方法、電気化学的に粗面化する方法、アルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化する化学的粗面化方法がある。

【0018】本発明においては、上記方法を単独で、あるいは、これらを組み合わせて粗面化処理を行なうことができる。

【0019】用いることができる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、用いることができる機械的粗面化法としては、例えば、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法、ホーニング研磨法が挙げられる。この中でも、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。また、あらかじめ粗面化されたシートを支持体表面に張り合わせ、圧力をかけて粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。機械的粗面化法は、単独で、あるいは、2種以上を組み合わせで行なうことができる。

【0020】また、用いることができる電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、用いることができる電気化学的粗面化法としては、例えば、塩酸または硝酸等を含む酸性電解液中で交流または直流によって表面を電解処理する方法が挙げられる。電気化学的粗面化法は、単独で、あるいは、2種以上を組み合わせで行なうことができる。

【0021】電気化学的粗面化処理については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されており、本発明においては、これらの方法を用いることができる。

【0022】電気化学的粗面化法により粗面化する場合、印加される電圧は、1～50ボルトが好ましく、2～30ボルトが更に好ましい。電流密度は、 $10\sim 150\text{A}/\text{dm}^2$ が好ましく、 $20\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ が更に好ましい。電気量は、 $50\sim 5000\text{クーロン}/\text{dm}^2$ 、好ましくは $100\sim 1000\text{クーロン}/\text{dm}^2$ 、より好ましくは $200\sim 800\text{クーロン}/\text{dm}^2$ である。電解液の温度は、 $10\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $15\sim 45^\circ\text{C}$ が更に好ましい。電解液における塩酸または硝酸濃度は0.01～5重量%が好ましく、電解液としては硝酸系電解液が好ましい。

【0023】電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、修酸等を加えることができる。

【0024】粗面化処理法を2つ以上組み合わせる場合は、各粗面化処理の間に、酸またはアルカリの水溶液に浸漬し、化学的エッチング処理を行うことが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸を用いることができ、アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いることができる。上記化学的エッチング処理には、これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。化学的エッチング処理は、酸またはアルカリの0.05～40重量%水溶液を用い、 $40\sim 100^\circ\text{C}$ の液温において5～300秒処理する

ことによって行なうことができる。

【0025】上記化学的エッチング処理をアルカリの水溶液を用いて行った場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸あるいはそれらの混酸に浸漬し、デスマット処理を施すことが好ましい。

【0026】上記粗面化処理法における処理条件は、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とるように選択される。該選択は、簡単な実験によって行なうことができる。

【0027】粗面化処理の次には、保水性、感光層との密着性、非画像部表面の強度を向上させるために陽極酸化処理を行うことが好ましい。

【0028】本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行なうことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

【0029】陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成することができるものならばいかなるものでも使用でき、一般には、硫酸、燐酸、20 蔞酸、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらを2種類以上組み合わせた混酸が用いられる。

【0030】陽極酸化処理の処理条件は使用する電解液により種々変化するので一概に特定し得ないが、一般的には、電解液の濃度が1~80重量%、電解液の温度5~70℃、電流密度1~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100ボルト、電解時間10秒~5分の範囲が適当である。

【0031】好ましい陽極酸化処理は、電解液として硫酸水溶液を用い、直流電流で処理する方法であるが、交流電流を用いることもできる。硫酸の濃度は10~50重量%であることが好ましく、電解液の温度20~50℃、電流密度1~20A/dm<sup>2</sup>で20~250秒間電解処理するのが好ましい。

【0032】陽極酸化処理されたアルミニウム板は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理等の公知の方法を用いて行うことができる。

【0033】封孔処理されたアルミニウム板には次いで、親水性層を設けてもよい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特公平6-94234号公報、特公平6-2436号公報に記載のアミノ酸およびその塩、特公平5-32238号公報に記載の水酸基を有するアミン類およびその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

【0034】更に、感光性平版印刷版を重ねたときに感

光層へ擦り傷がつくのを防ぐために、また、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号公報、特開昭57-63293号公報、特開昭60-73538号公報、特開昭61-67863号公報、特開平6-35174号公報等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことができる。

【0035】本発明においては、上記の粗面化処理、陽極酸化処理等を施し、アルミニウム板表面の形態を、ピット径1.5μm以下のピットにおける「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状にする。

【0036】本発明において、「ピット径」及び「径に垂直な方向の最大深さ」は、粗面化処理を施されたアルミニウムあるいはその合金よりなる支持体の断面を観察することにより求めることができる。

【0037】支持体の断面形状の観察は、例えば、次のようにして行なうことができる。まず、支持体片を樹脂に包埋し、それを支持体表面に垂直な方向に切断し、研磨して支持体の断面を切り出す。なお、研磨方法はいかなる方法でも構わないが、ピット径1.5μm以下のピットが観察できるようにいわゆる鏡面研磨を行うことが好ましい。ピットの観察は、通常の電子顕微鏡で断面の真正面方向から写真を撮影して行う。この際の撮影倍率は約3000倍~約20000倍程度であり、ピット径1.5μm以下のピットの形状の観察が容易なように選択する。

【0038】本発明において、「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」は、上記断面の真正面方向から撮影した電子顕微鏡写真から求められたもので、「ピット径」は、断面写真で観察されるのピットのくぼみの一方縁から、もう一方の縁までの直線距離であり、ピットがアルミニウムの生地 of 面に対して垂直方向に開いていない場合には、この直線はアルミニウム生地 of 面と平行にはならない。また、「径に垂直な方向の最大深さ」は、上記「ピット径」の直線に垂直な方向の深さが最大となる位置までの深さであり、ピットが左右対称形でない場合は「ピット径」直線の垂直二等分の位置とはならない。

【0039】本発明でいう「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」は、上記断面の真正面方向から撮影した電子顕微鏡写真から求められたものであるため、現実の「ピットの最大径」と「径に垂直な方向の最大深さ」とは異なるものである。

【0040】本発明において、「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配を求めるためには、少なくとも20個以上のピットをランダムに選び、「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」を求める必要がある。

【0041】上記測定法に従い、少なくとも20個以上のピットを測定したのち、X軸データに「ピット径」の実

長を、Y軸データに「径に垂直な方向の最大深さ」の実長をとって、その一次回帰分析を行う。この際、断面上で、ピット径0.05 $\mu$ mから1.5 $\mu$ mまでのピットをだいたいい偏りなくランダムに測定することがよい。

【0042】なお、ピットが重なっているものについては、個々のピット形状本来の特性を解析するためにはできるだけ測定の対象としないことが好ましい。

【0043】本発明者等は、支持体表面の粗面形状を、ピット径1.5 $\mu$ m以下のピットにおける「ピット径」と

「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状にすることにより、印刷時に非画像部に汚れの発生が防止され、ボールペン適性に優れ、実質的に有機溶剤を含まない低pHの水系アルカリ現像液で現像することができ、多枚数を現像しても安定した現像処理が可能な感光性平版印刷版が提供することができることを見いだしたものである。

【0044】本発明の感光性平版印刷版の感光層を形成する感光性組成物は特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられている感光性組成物を

用いることができる。本発明において用いることができる感光性組成物としては、例えば、下記のものを挙げることができる。

【0045】1) 光架橋系感光性樹脂組成物

光架橋系感光性樹脂組成物における感光成分としては、分子の側鎖または主鎖中に、マレイミド基、シナミル基、シナモイル基、シナミリデン基、シナミリデンアセチル基、カルコン基等の不飽和二重結合を有する基を有する光架橋性ポリマーが挙げられる。

【0046】マレイミド基を側鎖に有する光架橋性ポリマーとしては、例えば、特開昭52-988号公報、独国特許第2,626,769号明細書、ヨーロッパ特許第21,019明細書、ヨーロッパ特許第3,552号明細書、ディー・アングバンドウテ・マクロモレクラーレ・ケミー (Die Angewandte Makromolekulare Chemie) 115 (1983) の163~181ページに記載されているポリマー、特開昭49-128991号公報、同49-128992号公報、同49-128993号公報、同50-5376号公報、同50-5377号公報、同50-5379号公報、同50-5378号公報、同50-5380号公報、同53-5298号公報、同53-5299号公報、同53-5300号公報、同50-50107号公報、同51-47940号公報、同52-13907号公報、同50-45076号公報、同52-121700号公報、同50-10884号公報、同50-45087号公報、独国特許第2,349,948号明細書、同第2,616,276号明細書に記載されている如き光架橋性ポリマーなどを挙げることができる。

【0047】これらの光架橋性ポリマーはアルカリ水に可溶性または膨潤性を有することが好ましい。光架橋性ポリマーをアルカリ水に可溶性または膨潤性とするためには、ポリマーにカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びこれらの基をアルカリ金属塩やア

ンモニウム塩とした基等の酸基を有せしめればよい。これら酸基を有する光架橋性ポリマーは、例えば、上記の酸基を有するモノマーとマレイミド基等の不飽和二重結合を有する基を導入することができるモノマーを共重合させることによって得ることができる。ポリマーの酸価は30~300の範囲であるのが好ましい。

【0048】これらポリマーの中でも、ディー・アングバンドウテ・マクロモレクラーレ・ケミー (Die Angewandte Makromolekulare Chemie) 128 (1984) の71~91ページに記載されているような、N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-2,3-ジメチルマレイミドとメタクリル酸あるいはアクリル酸との共重合体が有用である。また、この共重合体を合成に際して、他のビニルモノマーを共重合することによって目的に応じた多元共重合体を得ることができる。例えば、他のビニルモノマーとして、そのホモポリマーのガラス転移点室温以下となるアルキルメタアクリレートやアルキルアクリレートを用いることによって共重合体に柔軟性を与えることができる。

【0049】シナミル基、シナモイル基、シナミリデン基、シナミリデンアセチル基やカルコン基などを側鎖または主鎖に有する光架橋性ポリマーとしては、例えば、米国特許第3,030,208号の米国特許出願709,496号、同第828,455号の各明細書の記載されている光架橋性ポリエステルがある。上記の光架橋性ポリエステルは、適当なポリカルボン酸または適当なポリカルボン酸の低級アルキルエステルまたはクロライドと適当な多価アルコールとをエステル化触媒の存在下に縮合せしめることにより得られる。

【0050】これらの光架橋性ポリマーをアルカリ水に可溶性または膨潤性としたものとしては、例えば、特開昭60-191244号公報に記載されている、主鎖には芳香核に隣接した光二量化可能な不飽和二重結合、側鎖にはカルボキシル基、末端には水酸基を有するポリエステルブレポリマーに水酸基と反応し得る官能基を分子中に2個以上有する鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ジフェニルカーボネート、テレフタロイルビス(N-カプロラクタム)等を反応させて得られる感光性ポリマー、及び、主鎖には芳香核に隣接した光二量化可能な不飽和二重結合、末端には水酸基とを有するポリエステルブレポリマーまたはポリウレタンブレポリマーに、鎖延長剤としてピロメリット酸二無水物やシクロペンタンカルボン酸二無水物を反応させ、側鎖にカルボキシル基を導入した光架橋性ポリマーを挙げることができる。

【0051】更に、側鎖に二量化可能な官能基とカルボキシル基とを有する酸価20~200のアルカリ水に可溶性または膨潤性の光架橋性ポリマーを挙げることができる。これらの光架橋性ポリマーは、特開昭62-175729号公報、特開昭62-175730号公報、特開昭63-25443号公報、特開昭63-218944号公報、特開昭63-218945号公報に

記載されている。

【0052】また、これら光架橋性ポリマーを含む光架橋系感光性樹脂組成物には増感剤を使用することができる。増感剤としては、波長300nm以上の範囲で実際に十分な光吸収を可能にするような極大吸収を有する三重項増感剤が好ましい。そのような増感剤としては、ベンゾフェノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、キノン類、芳香族ニトロ化合物、ナフトチアゾリン誘導体、ベンゾチアゾリン誘導体、チオキサントン類、ナフトチアゾール誘導体、ケトクマリン化合物、ベンゾチアゾール誘導体、ナフトフラノン化合物、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等を挙げることができる。

【0053】また、光架橋系感光性樹脂組成物には、必要に応じて、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、塩化ビニル、スチレン、ブタジエンなどのモノマーの共重合体、ポリアミド、メチルセルロース、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体などの結合剤、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレートなどのフタル酸ジアルキルエステル、オリゴエチレングリコールアルキルエステル、リン酸エステルなどの可塑剤などを添加することができる。また、感光層の着色を目的として、染料、顔料、焼出し剤としてpH指示薬等を添加するのも好ましい。

#### 【0054】2) 光重合系感光性樹脂組成物

光重合系感光性樹脂組成物とは、活性光線の照射を受けた場合、付加重合して硬化し、実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量体、二量体、三量体もしくはオリゴマー（以下、光重合性化合物という。）を含む組成物である。

【0055】光重合系感光性樹脂組成物に用いられる光重合性化合物は公知であり、本発明の光重合系感光性組成物においては、これら公知の付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物を用いることができ、どのような化学構造を有するものであってもよいが、分子中に2またはそれ以上の付加重合性不飽和結合を有する化合物が好ましい。

【0056】光重合性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられ、具体的には、特開昭59-71048号公報に記載されているジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタ

エリスリトールトリアクリレート、ヒドロキノンジ（メタ）アクリレート、ピロガロールトリアクリレート、2, 2-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン等が挙げられる。その他、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、あるいは、ビニルウレタン化合物やエポキシ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。光重合性化合物は、2以上併用しても構わない。

【0057】光重合系感光性組成物には、通常、この技術分野で通常知られている光重合開始剤が添加される。用いられる光重合開始剤は特に限定はなく、光重合系感光性組成物に用いられる従来公知のものが使用でき、例えば、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ミヒラーズケトン、トリハロメチル-s-トリアジン系化合物、オキサジアゾール系化合物、ビミダゾールとミヒラーズケトンとの複合体系、チオキサントン系化合物と芳香族第3アミンとの複合体系等をいずれも好適に用いることができる。

【0058】これら光重合開始剤は、感光性平版印刷版の露光に用いられる光源波長に吸収を有する化合物が用いられる。

【0059】光重合系感光性組成物には、更に、バインダーとして高分子化合物を添加することができる。これら高分子化合物としては、アルカリ水可溶性または膨潤性で、かつ、フィルム形成可能な高分子重合体、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマーよりなる共重合体、メタクリル酸／メタクリル酸メチル（またはメタクリル酸エステル）よりなる共重合体、無水マレイン酸共重合体にペンタエリスリトールトリアクリレートを半エステル化で付加させたもの、酸性ビニル共重合体を用いることができる。

【0060】3) ジアゾ化合物を含む感光性組成物  
ジアゾ化合物を含む感光性組成物に用いられるジアゾ化合物の好ましい例としては、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂が挙げられる。特に好ましくは、p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えば、ヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許第3,300,309号明細書中に記載されている、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

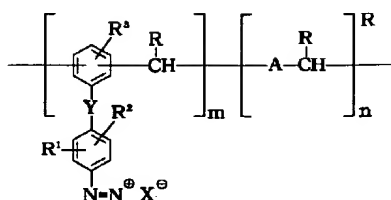
【0061】本発明において用いるジアゾ化合物としては、下記一般式[A]で表される構造を持つものが好ましい。

【0062】

【化1】



一般式 [A]



〔但し、Rは、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子、アルコキシ基、またはアルキル基を表し、Xは、対アニオンを示す。Yは、2価の結合手で、-O-、-S-または-NH-を表す。Aは、縮合可能な芳香族性基を表す。〕

【0063】上記一般式 [A] において、Aで表される芳香族性基を与えるために用いることができる芳香族化合物の具体例としては、m-クロロ安息香酸、ジフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、p-メトキシフェニル酢酸、p-メトキシ安息香酸、2, 4-ジメトキシ安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、4-アニリノ安息香酸、4-(m-メトキシアニリノ)安息香酸、4-(p-メチルベンゾイル)安息香酸、4-(p-メチルアニリノ)安息香酸、フェノール、

(o, m, p)-クレゾール、キシレノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、(o, m, p)-メトキシフェノール、m-エトキシフェノール、カテコール、フロログルシン、p-ヒドロキシエチルフェノール、ナフトール、ピロガロール、ヒドロキノ、p-ヒドロキシベンジルアルコール、4-クロロレゾルシン、ビフェニル-4, 4'-ジオール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、ビスフェノールA、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、p-ヒドロキシアセトフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、クミルフェノール、(o, m, p)-クロロフェノール、(o, m, p)-ブromoフェノール、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、6-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ-4-安息香酸、4-クロロ-2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ-2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、フロログルシンカルボン酸、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、桂皮酸、桂皮酸エチル、p-ヒドロキシ桂皮酸、スチレン、(o, p)-ヒドロキシスチレン、スチルベン、4-ヒドロキシスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、4-カルボキシスチルベン、4, 4'-ジカルボキシスチルベン、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ジフェニルチオエーテル、4-

メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシジフェニルアミン、4-メトキシジフェニルチオエーテル等を挙げることができる。

【0064】このうち特に好ましいものは、p-ヒドロキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、p-モドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、ジフェニルエーテル、4-メトキシジフェニルエーテル、ジフェニルアミンである。

【0065】上記一般式 [A] で表される構造を持つジアゾ化合物の構成単位となる芳香族ジアゾニウム化合物には、例えば、特公昭49-48001号公報に挙げられるようなジアゾニウム塩を用いることができるが、特に、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類が好ましい。ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類は、4-アミノ-ジフェニルアミン類から誘導されるが、このような4-アミノ-ジフェニルアミン類としては、4-アミノ-ジフェニルアミン、4-アミノ-3-メトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシ-ジフェニルアミン、4'-アミノ-2-メトキシ-ジフェニルアミン、4'-アミノ-4-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-3-メチルジフェニルアミン、4-アミノ-3-エトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-3-β-ヒドロキシ-エトキシジフェニルアミン、4-アミノ-ジフェニルアミン-2-スルホン酸、4-アミノ-ジフェニルアミン-2-カルボン酸、4-アミノ-ジフェニルアミン-2'-カルボン酸等を挙げることができる。特に好ましくは3-メトキシ-4-アミノ-ジフェニルアミン、4-アミノ-ジフェニルアミンを挙げることができる。

【0066】上記ジアゾ化合物は、公知の方法、例えば、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photo.Sci.Eng.)第17巻、第33頁(1973)、米国特許第2,063,631号、同第2,679,498号各明細書、特公昭49-48001号公報に記載の方法に従い、硫酸やリン酸あるいは塩酸中で芳香族ジアゾニウム塩、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び活性カルボニル化合物、例えば、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドあるいはアセトン、アセトフェノンとを重縮合させることによって得られる。

【0067】また、一般式 [A] において、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物と上記一般式 [A] で表される構造を持つジアゾ化合物の構成単位となる芳香族ジアゾニウム化合物及び活性カルボニル化合物等は、その相互の組合わせは自由であり、さらに各々2種以上を混ぜて縮合することも可能である。また、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物と芳香族ジアゾニウム化合物の仕込みモル比は、好ましくは1:0.1~0.1:1、より好ましくは1:0.5~0.2:1、更に好ましくは1:1~0.2:1である。

【0068】上記一般式 [A] で表される構造を持つジ



アゾ化合物の構成単位となる芳香族ジアゾニウム化合物は、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び芳香族ジアゾニウム化合物とアルデヒド類またはケトン類とを仕込み、低温で短時間、例えば、3時間程度反応させることにより得られる。

【0069】Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び芳香族ジアゾニウム化合物とアルデヒド類またはケトン類とを仕込み量は、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び芳香族ジアゾニウム化合物の合計とアルデヒド類またはケトン類とをモル比で、好ましくは1:0.6~1.2、より好ましくは1:0.7~1.5である。

【0070】上記ジアゾ化合物は対アニオンを有している。ジアゾ化合物の対アニオンは、該ジアゾ化合物と安定な塩を形成し、かつ、該ジアゾ化合物を有機溶媒に可溶となすアニオンを含む。このようなアニオンを形成するものとしては、デカン酸及び安息香酸等の有機カルボン酸、フェニルリン酸等の有機リン酸及びスルホン酸を含み、典型的な例としては、メタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、及びアントラキノンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ヒドロキシルスルホン酸、4-アセチルベンゼンスルホン酸、ジメチル-5-スルホイソフタレート等の脂肪族並びに芳香族スルホン酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等の水酸基含有芳香族化合物、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸等のハロゲン化ルイス酸、ClO<sub>4</sub>、IO<sub>4</sub>等の過ハロゲン酸等を挙げることができる。但し、これに限られるものではない。これらの中で、特に好ましいのは、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸である。

【0071】本発明において、用いるジアゾ化合物の分子量には特に限定はなく、例えば、上記の共縮合ジアゾ樹脂は、各単量体のモル比及び縮合条件を種々変えることにより、その分子量は任意の値として得ることができるが、本発明においては一般に、好ましくは、分子量が約400乃至10,000のものが有効に使用でき、より好ましくは、約800乃至5,000のものが適当である。

【0072】ジアゾ化合物を含む感光性組成物において、ジアゾ化合物は、好ましくは結合剤と共に使用される。かかる結合剤としては種々の高分子化合物を使用することができるが、好ましくは、特開昭54-98613号公報に記載されている芳香族性水酸基を有する単量体、例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-, m-またはp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単

量体との共重合体、米国特許第4,123,276号明細書に記載されているヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主な繰り返し単位として含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号明細書に記載されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合物であるエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース誘導体が挙げられる。

【0073】4) o-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物

o-キノンジアジド化合物とは、分子中にo-キノンジアジド基を有する化合物であって、本発明で使用する事ができるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、o-ナフトキノンジアジド化合物、例えば、o-ナフトキノンジアジドスルホン酸とフェノール類及びアルデヒド又はケトンとの重縮合樹脂とのエステル化合物等が挙げられる。

【0074】上記フェノール類及びアルデヒドまたはケトンとの重縮合樹脂におけるフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3, 5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。これらのうちで好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0075】フェノール類及びアルデヒドまたはケトンとの重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、m-, p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。

【0076】前記o-ナフトキノンジアジド化合物において、フェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合率(OH基1個に対する反応率)は、15%~80%が好ましく、より好ましくは20%~45%である。

【0077】更に、本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、特開昭58-43451号公報に記載の以下の化合物も挙げることができる。即ち、例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどの公知の1, 2

ーキノンジアジド化合物、更に具体的には、ジェイ・コサル (J.Kosar) 著「ライトーセンシティブ・システムズ」(Light-Sensitive Systems) 第339~352頁 (1965年)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社 (ニューヨーク) やダブリュー・エス・ディ・フォレスト (W.S.De Forest) 著「フォトレジスト」(Photoresist) 第50巻 (1975年)、マックローヒル (McGraw Hill) 社 (ニューヨーク) に記載されている1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、1, 2, 1', 2'-ジ- (ベンゾキノンジアジド-4-スルホン) -ジヒドロキシビフェニル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4- (N-エチル-N-β-ナフチル) -スルホンアミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1- (1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン) -3, 5-ジメチルピラゾール、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシジフェニル-4'-アゾ-β-ナフトールエステル、N, N-ジ- (1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン) -アニリン、2'- (1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン) -1-ヒドロキシアントラキノン、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジヒドロキシー1, 1'-ジフェニルスルホン酸1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとブルプロガリン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (N-ジヒドロアビエチル) -スルホンアミドなどの1, 2-キノンジアジド化合物を例示することができる。また、特公昭37-1953号、同37-3627号、同37-13109号、同40-26126号、同40-3801号、同45-5604号、同45-27345号、同51-13013号、特開昭48-96575号、同48-63802号、同48-63803号各公報に記載された1, 2-キノンジアジド化合物も挙げることができる。

【0078】上記o-キノンジアジド化合物のうち、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホンクロリド又は

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンクロリドをピロガロール・アセトン縮合樹脂又は2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと反応させて得られるo-キノンジアジドエステル化合物が特に好ましい。

【0079】本発明において、o-キノンジアジド化合物は、上記化合物を各々単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0080】o-キノンジアジド化合物は、単独で用いることができるがアルカリ可溶性樹脂と混合して用いることが好ましい。

【0081】本発明において、o-キノンジアジド化合物と併用することが好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体、特開昭55-57841号公報に記載されている多価フェノールとアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂等が挙げられる。

【0082】上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重合体樹脂等が挙げられる。

【0083】ノボラック樹脂の分子量 (ポリスチレン標準) は、好ましくは数平均分子量Mnが $3.00 \times 10^2 \sim 7.50 \times 10^3$ 、重量平均分子量Mwが $1.00 \times 10^3 \sim 3.00 \times 10^4$ 、より好ましくはMnが $5.00 \times 10^2 \sim 4.00 \times 10^3$ 、Mwが $3.00 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4$ である。

【0084】上記ノボラック樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0085】ノボラック樹脂を併用する場合、ノボラック樹脂は感光性組成物中に5~95重量%含有させるのが好ましい。

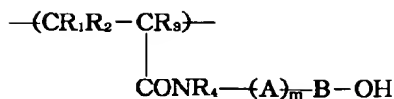
【0086】また、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体とは、該フェノール性水酸基を有する単位を分子構造中に有する重合体であり、下記一般式 [I] ~

[V] で表される構造単位を少なくとも1つの含む重合体が好ましい。

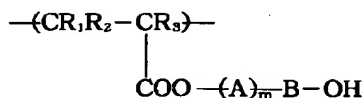
【0087】

【化2】

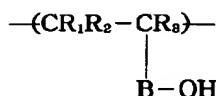
一般式 [I]



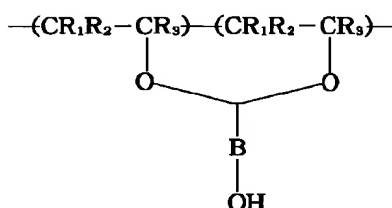
一般式 [II]



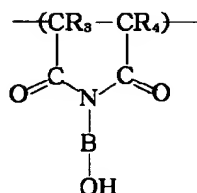
一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]



【0088】一般式 [I] ～一般式 [V] において、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基又はカルボキシ基を表し、好ましくは水素原子である。 $R_3$  は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基、エチル基等のアルキル基である。 $R_4$  は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、好ましくは水素原子である。 $A$  は、窒素原子又は酸素原子と芳香族炭素原子とを連結する、置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $m$  は、0～10の整数を表し、 $B$  は、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有してもよいナフチレン基を表す。

【0089】本発明に用いる上記フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は、前記一般式 [I] ～一般式

[V] でそれぞれ表される構造単位を有する共重合体 50

の構造を有するものが好ましく、共重合させる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のエチレン系不飽和オレフィン類、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン等のスチレン類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類、例えば、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸類、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、例えば、ア

クリルアミド等のアミド類、例えば、アクリルアニリド、p-クロロアクリルアニリド、m-ニトロアクリルアニリド、m-メトキシアクリルアニリド等のアニリド類、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、β-クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、ビニリデンシアナイド、例えば、1-メチル-1-メトキシエチレン、1, 1-ジメトキシエチレン、1, 2-ジメトキシエチレン、1, 1-ジメトキシカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類、例えば、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル系単量体がある。これらの単量体は、不飽和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

【0090】上記の単量体のうち脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ニトリル類が本発明の目的に対して優れた性能を示し、好ましい。

【0091】これらの単量体は、本発明に用いられる重合体中にブロックまたはランダム of のいずれかの状態で結合していてもよい。

【0092】フェノール性水酸基を有するビニル系重合体を併用する場合、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は感光性組成物中に0.5~70重量%含有させるのが好ましい。

【0093】フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は、上記重合体を単独で用いてもよいし、又2種以上を組合せて用いてもよい。又、他の高分子化合物等と組

【0094】アルカリ可溶性樹脂を併用する場合、o-キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~60重量%が好ましく、特に好ましいのは、10~50重量%である。

【0095】また、o-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物には、感脂性を向上させるために、例えば、p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-n-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂あるい

はこれらの樹脂がo-キノンジアジド化合物で部分的にエステル化されている樹脂などを添加することもできる。

【0096】本発明の感光性組成物には、包接化合物を添加することができる。本発明で使用するすることができる包接化合物は、化学種を取り込む（包接する）ことができる化合物であれば特に限定されないが、組成物の調製に用いる溶剤に可溶な有機系化合物が好ましい。そのような有機系化合物の例としては、例えば、「ホストゲストケミストリー」（平岡道夫ら著、講談社1984年、東京）などの成書や「テトラヘドロンレポート」（No.226（1987）P5725A, Colletら）、「化学工業4月号」（（1991）P278新海ら）、「化学工業4月号」（（1991）P288平岡ら）などに示されているものが挙げられる。

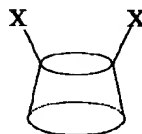
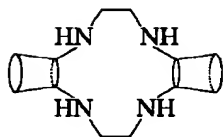
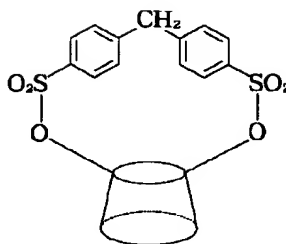
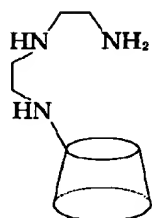
【0097】本発明において好ましく使用することができる包接化合物としては、例えば、環状D-グルカン類、シクロファン類、中性ポリリガンド、環状ポリアニオン、環状ポリカチオン、環状ペプチド、スフェランド（SPHERANDS）、キャビタンド（CAVITANDS）およびそれらの非環状類縁体が挙げられる。これらの中でも、環状D-グルカン類及びその非環状類縁体、シクロファン類、中性ポリリガンドが更に好ましい。

【0098】環状D-グルカン類およびその非環状類縁体としては、例えば、α-D-グルコピラノースがグリコシド結合によって連なった化合物が挙げられる。

【0099】該化合物としては、デンプン、アミロース、アミロペクチンなどのD-グルコピラノース基により構成される糖質類、α-シクロデキストリン、β-シクロデキストリン、γ-シクロデキストリン、D-グルコピラノース基の重合度が9以上のシクロデキストリンなどのシクロデキストリン及びSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>基、NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH基、NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH基、SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基、N<sub>3</sub>基、NH<sub>2</sub>基、NEt<sub>2</sub>基、SC(NH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基、SH基、SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基、イミダゾール基、エチレンジアミン基などの置換基を導入した下記式

【0100】

【化3】



ここで、Xは $C_6H_5$ 、 $N_3$ 、 $NH_2$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 $SC(NH_2^+)NH_2$ 、 $SH$ 、

$SCH_2CH_2NH_2$ または $CH_2-N$  であり、

はシクロデキストリンを表す。

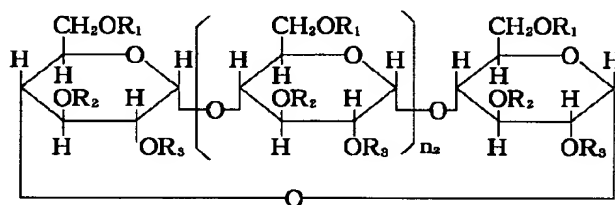
で表されるD-グルカン類の修飾物が挙げられる。また、下記一般式 [IX] 及び一般式 [X] で表されるシクロデキストリン誘導体及び分岐シクロデキストリン、シ\*

\*クロデキストリンポリマー等も挙げられる。

【0101】

【化4】

一般式 [IX]



一般式 [IX] において、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表す。特に、 $R_1 \sim R_3$ が水素原子あるいはヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基であるものが好ましく、1分子中の置換アルキル基の含有率が15%~50%であるものが更に好ましい。 $n_2$ は4~10の正の整数を表す。

【0102】

【化5】

一般式 [X]



一般式 [X] において、Rは、水素原子、 $-R^2-CO_2H$ 、 $-R^2-SO_3H$ 、 $-R^2-NH_2$ または $-N-$

$(R^3)_2$  ( $R^2$ は、炭素数1~5の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 $R^3$ は、炭素数1~5の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。

50 【0103】なお、シクロデキストリンの製造例は「Jo

unal of the American Chemical Society] 第71巻 第3  
54頁 1949年、[Chemish Berichte] 第90巻 第2561頁  
1949年、第90巻 第2561頁 1957年に記載されている  
が、勿論これらに限定されるものではない。

【0104】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンとは、公知のシクロデキストリンにグルコース、マルトース、セロビオース、ラクトース、ショ糖、ガラクトース、グルコサミン等の単糖類や2糖類等の水溶性物質を分岐付加ないし結合させたものであり、好ましくは、シクロデキストリンにマルトースを結合させたマルトシルシクロデキストリン（マルトースの結合分子数は1分子、2分子、3分子等いずれでもよい）やシクロデキストリンにグルコースを結合させたグルコシルシクロデキストリン（グルコースの結合分子数は1分子、2分子、3分子等いずれでもよい）が挙げられる。

\*

【例示化合物】

- D-1 マルトースが1分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-2 マルトースが1分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-3 マルトースが1分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-4 マルトースが2分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-5 マルトースが2分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-6 マルトースが2分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-7 マルトースが3分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-8 マルトースが3分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-9 マルトースが3分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-10 グルコースが1分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-11 グルコースが1分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-12 グルコースが1分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-13 グルコースが2分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-14 グルコースが2分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-15 グルコースが2分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-16 グルコースが3分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-17 グルコースが3分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-18 グルコースが3分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン

【0108】これら分岐シクロデキストリンの構造については、HPLC, NMR, TLC（薄層クロマトグラフィー）、IN EPT法（Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer）等の測定法で種々検討されてきているが、現在の科学技術をもってしてもまだ確定されておらず推定構造の段階にある。しかしながら、各単糖類又は2糖類等がシクロデキストリンに結合していることは上記測定法で誤りのないことである。この故に、本発明にお

\* 【0105】これら分岐シクロデキストリンの具体的な合成方法は、例えば、澱粉化学、第33巻、第2号、119～126頁（1986）、同127～132頁（1986）、澱粉化学、第30巻、第2号、231～239頁（1983）等に記載されており、これら公知の方法を参照して合成可能であり、例えば、マルトシルシクロデキストリンは、シクロデキストリンとマルトースを原料とし、イソアミラーゼやプルラーゼ等の酵素を利用してシクロデキストリンにマルトースを結合させる方法で製造できる。グルコシルシクロデキストリンも同様の方法で製造できる。

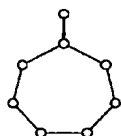
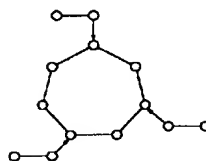
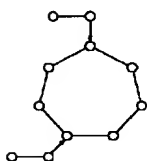
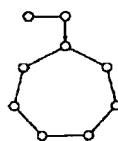
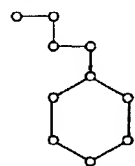
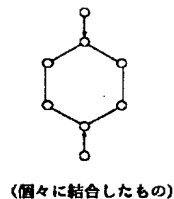
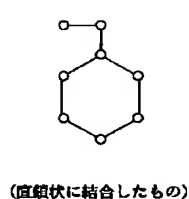
【0106】本発明において、好ましく用いられる分岐シクロデキストリンとしては、以下に示す具体的例示化合物を挙げることができる。

【0107】

いては、単糖類や2糖類の多分子がシクロデキストリンに結合している際には、例えば、以下に示すようにシクロデキストリンの各ぶどう糖に個々に結合している場合や、1つのぶどう糖に直鎖状に結合しているものの両方を包含するものである。

【0109】

【化6】



— :  $\alpha-1$ , 4結合  
 — :  $\alpha-1$ , 6結合

【0110】これら分岐シクロデキストリンにおいて、既存のシクロデキストリンの環構造はそのまま保持されているので、既存のシクロデキストリンと同様な包接作用を示し、かつ、水溶性の高いマルトースないしグルコースが付加し、水への溶解性が飛躍的に向上しているのが特徴である。

【0111】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンは市販品としての入手も可能であり、例えば、マルトシルシクロデキストリンは塩水港精糖社製イソエリート\*

\* (登録商標)として市販されている。

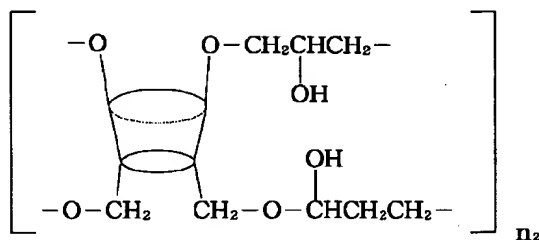
【0112】次に、本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーについて説明する。

【0113】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーとしては、下記一般式 [XI] で表されるものが好ましい。

【0114】

【化7】

一般式 [XI]



【0115】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーは、シクロデキストリンを、例えば、エピクロルヒドリンにより架橋高分子化して製造できる。

【0116】前記シクロデキストリンポリマーは、その

水溶性すなわち水に対する溶解度が、25℃で水100ミリリットルに対し20g以上あることが好ましく、そのためには上記一般式 [XI] における重合度  $n_2$  を3~4とすればよく、この値が小さい程シクロデキストリンポリマ



—自身の水溶性および前記物質の可溶化効果が高い。

【0117】これらシクロデキストリンポリマーは、例えば、特開昭61-97025号公報やドイツ特許第3,544,842号明細書等に記載された一般的な方法で合成できる。

【0118】該シクロデキストリンポリマーについても、前記の如くシクロデキストリンポリマーの包接化合物として使用してもよい。

【0119】シクロファン類とは、芳香環が種々の結合によりつながった構造を有する環状化合物であって、多くの化合物が知られており、シクロファン類としては、これら公知の化合物を挙げることができる。

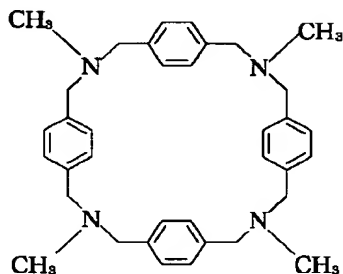
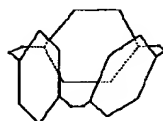
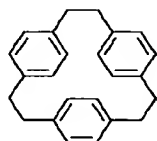
【0120】芳香環を結ぶ結合としては、例えば、単結合、 $-(CR_1R_2)_m-$ 結合、 $-O(CR_1R_2)_mO-$ 結\*


\* 合、 $-NH(CR_1R_2)_mNH-$ 結合、 $-(CR_1R_2)_pNR_3(CR_4R_5)_q-$ 結合、 $-(CR_1R_2)_pN^+R_3R_4(CR_5R_6)_q-$ 結合、 $-CO_2-$ 結合、 $-CONR-$ 結合（ここで、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$ および $R_6$ は、同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 $m, p$ および $q$ は、同一でも異なってもよく、1～4の整数を示す。）などが挙げられる。

【0121】該化合物としては、例えば、下記式

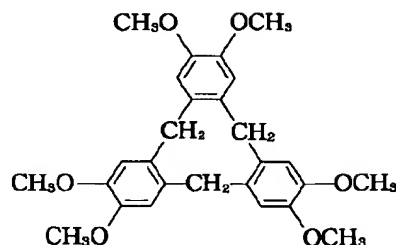
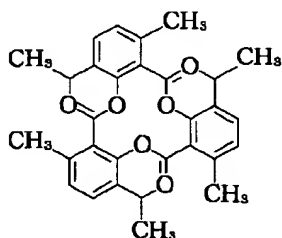
【0122】

【化8】



ここで、 は  $-CH_2CH_2-$  を表す。

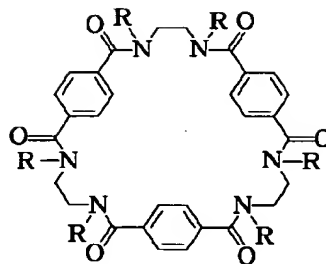
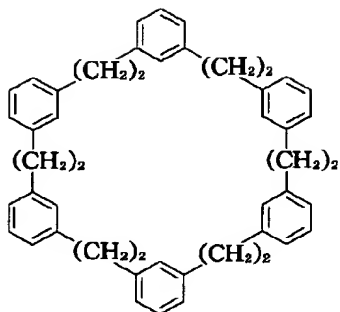
で表されるパラシクロファン類、トリオーテイモタイ ※【0123】  
ド、シクロトリヴェラトリレンに代表される下記式 ※【化9】



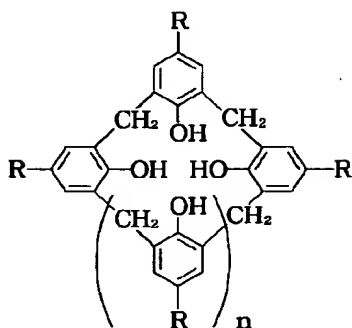
で表されるオルトシクロファン類、メタシクロファン、カリックスアレン、レゾルシノールアルデヒド環状オリゴマーなどに代表される下記式

【0124】

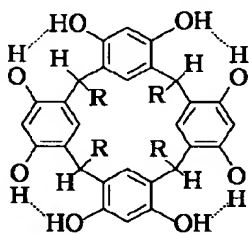
【化10】



ここで、Rは $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ である。



ここで、Rは $\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ または  
 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ であり、nは4、5、6、7または8である。

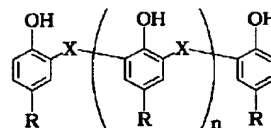


ここで、Rは $\text{CH}_3$ または $\text{C}_6\text{H}_5$ である。

で表されるメタシクロファン類、あるいは下記式

【0125】

【化11】



ここで、Xは $\text{CH}_2$ 、 $-\text{S}-$ または単結合であり、  
Rは $\text{CH}_3$ または $t\text{-C}_4\text{H}_9$ であり、  
nは1~10の整数である。

で表されるパラ置換フェノール類非環状オリゴマーが挙げられる。

【0126】中性ポリリガンドとしては、クラウン化合物、クリプタンド、環状ポリアミンおよびそれらの非環状類縁体が挙げられる。該化合物は、金属イオンを有効に取り込むことが知られているが、カチオン性有機分子も有効に取り込むことができる。

【0127】その他の包接化合物として、尿素、チオ尿素、デオキシコール酸、ジニトロジフェニル、ヒドロキノン、 $\alpha$ -トリチモチド、オキシフラバン、ジシアノアンミンニッケル、ジオキシトリフェニルメタン、トリフェニルメタン、メチルナフタリン、スピロクロマン、ペルヒドロトリフェニレン、粘度鉱物、グラファイト、ゼオライト（ホージャサイト、チャバザイト、モルデナイト、レビーナイト、モンモリロナイト、ハロサイト等）、セルロース、アミロース、タンパク質等が挙げられる。

【0128】これらの包接化合物は、単体として添加してもよいが、包接化合物自身あるいは分子を取り込んだ包接化合物の溶剤への溶解性、その他の添加剤との相溶性を良好にするために包接能を有する置換基をポリマーにペンダント置換基として懸垂させたポリマーと一緒に添加してもよい。

【0129】該ポリマーは、例えば、特開平3-221501号公報、特開平3-221502号公報、特開平3-221503号公報、特開平3-221504号公報、特開平3-221505号公報に開示されているような方法を用いて容易に得ることができる。

【0130】上記包接化合物のうち、環状および非環状D-グルカン類、シクロファン類、および非環状シクロファン類縁体が好ましい。更に具体的には、シクロデキストリン、カリックスアレン、レゾルシノールアルデヒド環状オリゴマー、パラ置換フェノール類非環状オリゴマーが好ましい。

【0131】また、最も好ましいものとして、シクロデキストリン及びその誘導体が挙げられ、このうち $\beta$ -シクロデキストリン及びその誘導体が更に好ましい。

【0132】また、本発明の感光性組成物には、露光により可視画像を形成させるプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と該生成された酸もしくは遊離基と相互作用することによってその色調を変える有機染料より成るもので、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物としては、例えば、特開昭50-36209号公報に記載の $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載の $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引力性置換基を有するフェノール類またはアニリンとのエステル化合物またはアミド化合物、特開昭55-77742号公報、特開昭57-1

48784号公報等に記載のハロメチルビニルオキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等を挙げることができ、また、有機染料としては、例えば、ビクトリアピュアブルーBOH（保土ヶ谷化学（株）製）、パテントピュアブルー（住友三國化学（株）製）、オイルブルー#603（オリエント化学工業（株）製）、スーダンブルーI（BASF製）、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグリーン、コンゴレッド、エオシン、ローダミン66等を挙げることができる。

【0133】本発明の感光性組成物には、必要に応じてさらに可塑性、塗布性向上剤等を添加することもできる。

【0134】可塑剤としては、各種低分子化合物類、例えば、フタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート類、マレイン酸エステル類を用いることができ、塗布性向上剤としては、界面活性剤、例えば、フッ素系界面活性剤（例えば、フロラドFC-430（3M製）、メガファックF177（大日本インキ製））、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン系界面活性剤等を用いることができる。

【0135】本発明の感光性組成物の層は、これらの各成分よりなる感光性組成物を溶媒に溶解又は分散した塗布液を、支持体上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。

【0136】本発明の感光性平版印刷版は、アルミニウム板に粗面化処理及び必要に応じて陽極酸化処理を施し、アルミニウム板表面の形態を、前記特定のものとした上に、上記の感光性組成物を溶媒に溶解した塗布液を塗設し、感光層を設けることにより得ることができる。

【0137】感光性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒としては、例えば、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトン

アルコール、アセチルアセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0138】感光性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、スプレー塗布、エースプレー塗布、静電エースプレー塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等の方法が用いられる。この際塗布量は用途により異なるが、例えば、固形分として $0.05 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗布量が好ましい。

【0139】塗布された感光層上には相互に独立して設けられた突起物により構成されるマット層を設けることもできる。マット層の目的は密着露光における画像フィルムと感光性平版印刷版との真空密着性を改良することにより、真空引き時間を短縮し、さらに密着不良による露光時の微小網点のつぶれを防止することである。マット層の塗布方法としては、特開昭55-12974号公報に記載されているパウダリングされた固体粉末を熱融着する方法、特開昭58-182636号公報に記載されているポリマー含有水をスプレーし乾燥させる方法などがあり、どの方法でもよいが、マット層自体が実質的に有機溶剤を含まない水性アルカリ現像液に溶解するか、あるいはこれにより除去可能な物が望ましい。

【0140】本発明の感光性平版印刷版は、通常の方法で露光、現像処理することにより製版することができる。例えば、線画像、網点画像などを有する透明原画を感光面に密着して露光し、次いでこれを適当な現像液を用いて感光性層を除去することによりレリーフ像が得られる。

【0141】露光に好適な光源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などが挙げられる。また、現像に使用される現像液としては、アルカリ水溶液が好ましく、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩の水溶液のようなアルカリ水溶液を用いることができる。このときのアルカリ水溶液の濃度は、感光性組成物及びアルカリの種類により異なるが、概して $0.1 \sim 10$ 重量%の範囲が適当である。また、アルカリ水溶液には必要に応じて界面活性剤を加えることもできる。

【0142】本発明の感光性平版印刷版は、実質的に溶剤を含有しないpH12以下の水系アルカリ現像液で現像することができる。水系アルカリ現像液のpHは、10以上であることが好ましく、11以上12以下で珪酸アルカリ、特に珪酸カリウムを含む現像液が好ましい。

【0143】本発明において、「有機溶剤は実質的に含

まない」とは、衛生上、安全性上等において問題を起こす程には有機溶剤を含有しないとの意であり、有機溶剤を全く含まないとの意ではない。衛生上、安全性上等からすると、現像液中に含まれる有機溶剤の含有量は少ない方が好ましく、有機溶剤含有量は1重量%以下、より好ましくは有機溶剤含有量を全く含有しないことである。

【0144】現像液には、その他、有機カルボン酸、キレート剤、消泡剤、水溶性の無機塩（亜硫酸カリ等）を含んでもよい。ネガ型感光性平版印刷版適性を付与するために、アニオン活性剤、有機カルボン酸類、亜硫酸塩等を添加することができる。

【0145】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例の記載によって限定されるものではない。

【0146】実施例1

《平版印刷版用支持体1～5の作成》厚さ $0.3 \text{ mm}$ のアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、 $85^\circ \text{C}$ に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、 $25^\circ \text{C}$ に保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬しデスマット処理した後水洗した。

【0147】次いで、得られたアルミニウム板を、表1に記載したように、下記の粗面化条件でブラシ研磨し、あるいは、ブラシ研磨することなく表1に示した電解条件で、温度 $30^\circ \text{C}$ で、 $60 \text{ Hz}$ の交流電流を用い、電解粗面化した。

【0148】なお、ブラシ研磨を行なったときは、ブラシ研磨後、 $70^\circ \text{C}$ に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間浸漬し、次いで、 $25^\circ \text{C}$ に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、デスマット処理した後水洗した。

〈ブラシ研磨による粗面化条件〉平均粒径 $30 \mu \text{m}$ のパミストンの水懸濁液を研磨剤として用い、回転ナイロンブラシで全表面を均一に粗面化する。

【0149】また、電解粗面化した後には、20%硫酸水溶液中で、温度 $35^\circ \text{C}$ 、電流密度 $3 \text{ A/dm}^2$ の条件で1分間陽極酸化処理した。その後、水洗、乾燥して平版印刷版用支持体1～5を作成した。

【0150】得られた平版印刷版用支持体1～5をエポキシ樹脂にて包埋した後、研磨紙を固定した回転ディスクを用い、粗い研磨紙から順に細かい研磨紙へと変更しながら、最終的に粒径 $0.3 \mu \text{m}$ のアルミナ研磨剤を用いた研磨とバフによる研磨を行って粗面の断面をいわゆる鏡面状態になるまで研磨した。その後、研磨の終わったサンプルの断面を常法により電子顕微鏡にて観察を行い、ピットの断面写真を10000倍の倍率で撮影した。

【0151】これらのピットの中からピット径 $0.05 \mu \text{m}$ から $1.5 \mu \text{m}$ までのピット30個をランダムに選び、「ピッ

ト径」と「径に垂直な方向の最大深さ」を測定した後、  
X軸データに「ビット径」を、Y軸データに「径に垂直  
な方向の最大深さ」をとって、その一次回帰分析を行っ\*

\*た。得られた結果を表1に示す。

【0152】

【表1】

支持体 No.	ブラシ研磨 の有無	電解液	隔絶時電流量 [C/dm <sup>2</sup> ]	ビット径1.5μm 以下の 1次回帰の勾配
支持体1	無	2.0%硝酸	400	0.207
支持体2	無	1.0%硝酸+1.0%塩酸	300	0.175
支持体3	無	1.5%硝酸	350	0.283
支持体4	有	1.0%硝酸	300	0.155
支持体5	有	1.0%硝酸+1.0%塩酸	400	0.130

【0153】また、得られた平版印刷版用支持体1～5  
に下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用い  
て塗布し、80℃で乾燥し感光性平版印刷版試料1～5を※

※得た。この時、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は2.0  
g/m<sup>2</sup>であった。

【0154】

《感光性組成物塗布液の組成》

ノボラック樹脂（フェノール／m-クレゾール／p-クレゾールのモル比が10／  
54／36、重量平均分子量4000） 6.70 g  
ピロガロールアセトン樹脂（重量平均分子量3000）とo-ナフトキノンジアド  
ー5-スルホニルクロリドの縮合物（エステル化率30%） 1.50 g  
ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン（日本食品加工（株）） 0.15 g  
ポリエチレングリコール#2000 0.20 g  
ビクトリアピュアブルーBOH（保土ヶ谷化学（株）製） 0.08 g  
2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-（p-メトキシステリル）-s-トリ  
アジン 0.15 g  
FC-430（住友3M（株）製） 0.03 g  
cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸 0.2 g  
メチルセロソルブ 100ミリリットル

【0155】得られた感光性平版印刷版試料1～5に原  
稿フィルムを密着し、光源として4kWメタルハライドラ  
ンプを使用し、8mW/cm<sup>2</sup>で60秒間照射することにより  
露光し、露光済みの感光性平版印刷版を、下記の組成を★

30★有する現像液Aを仕込んだ自動現像機にて、30℃で、15  
秒間現像した。このようにして得られたそれぞれの平版  
印刷版について印刷を行い、下記の評価方法により非画  
像部の汚れを評価した。得られた結果を表2に示した。

【現像液A】（25℃でpH=12.7）

A珪酸カリウム（日本化学工業製）	120重量部
KOH	13重量部
エマルゲン147（花王（株）製非イオン界面活性剤）	2重量部
水	620重量部

【0156】《非画像部の汚れの評価》得られた平版印  
刷版を印刷機（ハイデルベルグ（株）製GTO）にか  
け、コート紙、湿し水（東京インキ（株）製SG-51、  
濃度1.5%）、インキ（東洋インキ製造（株）製ハイブ  
ラスM紅）を使用して印刷を行い、湿し水量を絞った時  
の印刷物の非画像部の汚れを目視により観察し、下記の  
評価基準により評価した。

＜評価基準＞

○：湿し水量を多く絞っても汚れを生じない  
○△：湿し水量が少し減少しても汚れを生じない  
△：ごくわずかな湿し水量の減少でも汚れを生じる  
×：通常の湿し水量で印刷しても汚れを生じてしまう

40【0157】また、感光性平版印刷版試料1～5につい  
て、下記の評価方法によりボールペン適性を評価した。  
得られた結果を表2に示した。

【0158】《ボールペン適性の評価》得られた感光性  
平版印刷版試料1～5にトンボ描画機にてパイロット製  
のボールペンによりトンボを描いた後、感光性平版印刷  
版全面を4kWメタルハライドランプを使用し、8mW/cm<sup>2</sup>  
で60秒間露光し、その直後に、露光済みの感光性平版  
印刷版を、前記現像液Aを仕込んだ自動現像機にて、30  
℃で、15秒間現像した。このようにして得られたそれぞ  
れの試料について、砂目上でのインキの残り具合を目視  
により観察し、下記の評価基準により評価した。

## 〈評価基準〉

○：インキが残らない

△：インキが残る

\*×：目視で明らかにインキが認められる

【0159】

\* 【表2】

試料No.	支持体No.	ビット径1.5 $\mu$ m以下の 1次回掃の勾配	非画像部の 汚れ難さ	ボールペン 適性
1	支持体1	0.207	○	○
2	支持体2	0.175	○	○
3	支持体3	0.283	○	○
4	支持体4	0.155	○	○
5	支持体5	0.130	○	○

【0160】また、感光性平版印刷版試料1～5に原稿フィルムを密着し、光源として4kWメタルハライドランプを使用し、8mW/cm<sup>2</sup>で60秒間照射することにより露光した。得られた多数枚の露光済みの感光性平版印刷版を、前記の組成を有する現像液Aを仕込んだ自動現像機※

[補充液A] (25℃でpH=13.7)

A珪酸カリウム (日本化学工業製)

KOH

エマルゲン147 (花王 (株) 製非イオン界面活性剤)

水

70重量部

30重量部

2重量部

350重量部

感光性平版印刷版を1000版処理した後でも1枚目と同様の汚れのない安定した印刷版が得られた。また、1ヶ月後に液交換をしたが、現像槽の汚れも沈殿の問題もなかった。

【0162】また、得られた感光性平版印刷版試料1～5に原稿フィルムを密着し、光源として4kWメタルハライドランプを使用し、8mW/cm<sup>2</sup>で60秒間照射すること ★

[現像液B] (25℃でpH=11.8)

A珪酸カリウム (日本化学工業製)

KOH

水

580重量部

25重量部

5000重量部

【0164】

[補充液B] (25℃でpH=12.5)

A珪酸カリウム (日本化学工業製)

KOH

水

580重量部

64重量部

5000重量部

【0165】感光性平版印刷版を2000版処理した後でも1枚目と同様に汚れのない安定した印刷版が得られた。また、2ヶ月後に液交換をしたが現像槽の汚れも沈殿の問題もなかった。また、この処理期間中に、現像液のpHが12を越えることはなかった。

【0166】比較例1

《平版印刷版用支持体6 (比較) の作成》厚さ0.3mmのアルミニウム板 (JIS A1050材) を、50℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に20秒浸漬し、脱脂及びエッチングによる清浄化処理を行った後水洗した。

【0167】次いで、得られたアルミニウム板を、25%硫酸水溶液で30秒間デスマット処理し水洗した。その

※にて、下記の組成を有する補充液Aを処理補充60ミリリットル/m<sup>2</sup>、経時補充120ミリリットル/時間、日間補充80ミリリットル/時間の条件で補充しながら、30℃で、15秒間現像処理した。

【0161】

★により露光した。得られた多数枚の露光済みの感光性平版印刷版を、下記の組成を有する現像液Bを仕込んだ自動現像機にて、下記の組成を有する補充液Bを処理補充60ミリリットル/m<sup>2</sup>、経時補充120ミリリットル/時間、日間補充80ミリリットル/時間の条件で補充しながら、30℃で、15秒間現像処理した。

【0163】

40 後、1%の塩酸水溶液 (0.5%のアルミニウムイオンを含む。) を電解液として周波数60Hzの矩形波交流電流を用い、温度25℃、電流密度35A/dm<sup>2</sup>で陽極時電気量が450C/dm<sup>2</sup>となるようにして電解粗面化した。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液 (1.5%のアルミニウムイオンを含む。) により、温度35℃で5秒間処理した。水洗後、25%硫酸水溶液で20秒間デスマット処理し、水洗した後、15%硫酸水溶液中で、2A/dm<sup>2</sup>の電流密度で3分間陽極酸化処理した。その後、水洗、乾燥して比較の平版印刷版用支持体試料6を作成した。

50 【0168】《平版印刷版用支持体7 (比較) の作成》比較の平版印刷版用支持体試料6の作成において、電解

粗面化処理を、電解液として1.5%の塩酸水溶液を用い、電流密度を45 A/dm<sup>2</sup>、陽極時電気を350 C/dm<sup>2</sup>として行なった以外は比較の平版印刷版用支持体試料6と同様にして比較の平版印刷版用支持体試料7を作成した。

【0169】《平版印刷版用支持体8（比較）の作成》比較の平版印刷版用支持体試料6の作成において、電解粗面化処理を二段に分け、一段目の電解粗面化処理を、1%の塩酸水溶液（0.5%のアルミニウムイオンを含む。）を電解液として周波数60 Hzの矩形波交流電流を用い、温度25℃、電流密度35 A/dm<sup>2</sup>で陽極時電気が450 C/dm<sup>2</sup>となるようにして行ない、二段目の電解粗面化処理を、1%の硝酸水溶液（0.5%のアルミニウムイオンを含む。）を電解液として、周波数60 Hzの矩形波交流を用いて、温度45℃、電流密度30 A/dm<sup>2</sup>で陽極時電気が200 C/dm<sup>2</sup>となるようにして行ない、また、電解粗面化処理後の水酸化ナトリウム水溶液による処理を、5%水酸化ナトリウム水溶液（1.5%のアルミニウムイオンを含む。）により35℃で10秒間の処理とした以外は比較の平版印刷版用支持体試料6と同様にして比較の平版印刷版用支持体試料8を作成した。

【0170】《平版印刷版用支持体9（比較）の作成》比較の平版印刷版用支持体試料6の作成において、電解粗面化処理後の水酸化ナトリウム水溶液による処理を、苛性ソーダで表面を約10 g/m<sup>2</sup>溶解させる清浄化処理に代えた以外は比較の平版印刷版用支持体試料6と同様に\*

\*として比較の平版印刷版用支持体試料9を作成した。

【0171】以上の4種の支持体を実施例1～5と同様の方法で断面のピット形状測定を行い、X軸データに「ピット径」を、Y軸データに「径に垂直な方向の最大の深さ」をとってその一次回帰分析を行った。結果を表3に示す。

【0172】

【表3】

支持体No.	ピット径1.5 μm以下の1次回帰の勾配
支持体6	0.524
支持体7	0.810
支持体8	0.390
支持体9	0.420

【0173】また、得られた平版印刷版用支持体6～9に実施例1記載の組成を有する感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で乾燥し感光性平版印刷版試料6～9（比較）を得た。この時、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は2.0 g/m<sup>2</sup>であった。

【0174】得られた感光性平版印刷版試料6～9について、実施例1と同様にして、非画像部の汚れの評価及びボールペン適性の評価をした。得られた結果を表4に示した。

【0175】

【表4】

試料No.	支持体No.	ピット径1.5 μm以下の1次回帰の勾配	非画像部の汚れ難さ	ボールペン適性
6	支持体6	0.524	△	×
7	支持体7	0.810	×	×
8	支持体8	0.390	△	△
9	支持体9	0.420	×	△

さらに、実施例1～5に使用した現像液Bを自動現像機に仕込み、露光済みの前記4種の感光性平版印刷版を現像しようと試みたが、いずれも全く現像できなかった。

【0176】また、感光性平版印刷版試料6～9に原稿フィルムを密着し、光源として4 kWメタルハライドランプを使用し、8 mW/cm<sup>2</sup>で60秒間照射することにより露光した。得られた多数枚の露光済みの感光性平版印刷版を、実施例1に記載の現像液Aを仕込んだ自動現像機にて、実施例1に記載の補充液Aを処理補充60ミリリットル/m<sup>2</sup>、経時補充120ミリリットル/時間、日間補充80ミリリットル/時間の条件で補充しながら、30℃で、15秒間現像処理した。

【0177】多数枚の感光性平版印刷版を処理し、1ヶ月後に液交換を行なったところ、いずれの場合も現像槽に多量の沈澱物が発生した。

【0178】また、得られた感光性平版印刷版試料6～9に原稿フィルムを密着し、光源として4 kWメタルハライドランプを使用し、8 mW/cm<sup>2</sup>で60秒間照射することにより露光した。得られた多数枚の露光済みの感光性平版印刷版を、実施例1に記載の現像液Bを仕込んだ自動現像機にて、実施例1に記載の補充液Bを処理補充60ミリリットル/m<sup>2</sup>、経時補充120ミリリットル/時間、日間補充80ミリリットル/時間の条件で補充しながら現像しようと試みたが、いずれも全く現像できなかった。

【0179】

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版は、印刷時に非画像部に汚れの発生が防止され、ボールペン適性に優れ、実質的に有機溶剤を含まない低pHの水系アルカリ現像液で現像することができ、多枚数を現像しても安定した現像処理が可能である。



## フロントページの続き

(72)発明者 石井 信行  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(72)発明者 杉 泰久  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(72)発明者 西尾 和之  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内